

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference E05003US PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP2002/011534	International filing date (day/month/year) 05 November 2002 (05.11.2002)	Priority date (day/month/year) 29 August 2002 (29.08.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 138/00		
Applicant JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 7 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 29 May 2003 (29.05.2003)	Date of completion of this report 27 January 2004 (27.01.2004)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.

PCT/JP2002/011534

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
- pages 1, 2, 6-14, as originally filed
- pages 3-5, filed with the demand
- pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
- pages _____, as originally filed
- pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
- pages 1, 3, 5-12, filed with the demand
- pages 4, filed with the letter of 08 January 2004 (08.01.2004)
- ☒ the drawings:
- pages 1/7 -7/7, as originally filed
- pages _____, filed with the demand
- pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
- pages _____, as originally filed
- pages _____, filed with the demand
- pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
- These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 2
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.

PCT/JP02/11534

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1, 3-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 3-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1, 3-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The amended claims 1 and 3-12 appear to be novel, to involve an inventive step and to have industrial applicability.

The following prior art documents cited in the ISR do not describe 1, 4-disubstituted diacetylene polymer having a specific chemical structure.

(Prior art documents)

JP 2-152942 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology)

JP 6-306040 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.)

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

10/525351
12 FEB 2004
WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 E05003USPCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO2/11534	国際出願日 (日.月.年) 05.11.2002	優先日 (日.月.年) 29.08.2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ C08F138/00		
出願人 (氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。 <input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>7</u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 29.05.2003	国際予備審査報告を作成した日 27.01.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子 電話番号 03-3581-1101 内線 3455	4 J 8416

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1, 2, 6-14 ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 3-5 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 1, 3, 5-12 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 4 項、 08.01.2004 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1/7-7/7 ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 2 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1, 3-12	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	1, 3-12	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1, 3-12	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

補正された請求の範囲1, 3-12は、新規性、進歩性、産業上の利用可能性を有する。

国際調査報告で提示した下記先行文献には、特定の化学構造を有する1, 4-ジ置換ジアセチレン重合体は記載されていない。

(先行文献)

JP 2-152942 A (工業技術院長)

JP 6-306040 A (積水化学工業株式会社)

での連続的な幅広い分布となっている。

さらに転化率 42% 以上では、分子量数 10 万から数 100 万の高重合体のみが主たる生成物となっている。

このような実験結果に基づき、ポリジアセチレンに関しては、重合反応の過程において、分子量と分子量分布が制御されたジアセチレン重合体を、選択的、かつ効率よく調製することは、極めて困難であると判断されていた。

他方、実用方面においては、ポリジアセチレンによる素材は、大きな三次の非線形光学感受率その他、優れた特性を有する共役系ポリマーと評価されていた。

但し、ポリジアセチレンの主鎖が剛直であるためマトリックス材料中で相分離を起こして光散乱の原因となることなどから、プロセスサビリティ（加工性）の改善が望まれていた。

以上の如きポリジアセチレンの状況に鑑み、本発明は平均重合度、及び分子量分布を所定の範囲内に制御したことによる 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体、及びこのような制御を可能とする製造方法、更には上記 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体に基づく有用な組成物、及び当該組成物を使用した部材の構成を提供することを課題とするものである。

発明の開示

前記課題を解決することを目的とする本発明に係る化合物は、 $=CR-C\equiv C-CR'$ の一般式によって表される繰り返し単位（但し、式中 R、R' は、同一又は異なる 1 価の有機置換基）からなり、平均重合度を 4~200 とし、重量平均分子量 (M_w) と当該平均重合度に対応する数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 1.1~5.0 であって、有機溶媒に可溶である 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体であって、

有機置換基 (R、及び R') が、

$(CH_2)_m OCONHCH_2 COOC_n H_{2n+1}$ (m は、3~6 の範囲にある整数、n は、1~10 の

範囲にある整数)、

$(\text{CH}_2)_m \text{CONHCH}_2 \text{COOC}_n \text{H}_{2n+1}$ (m は、3～6の範囲にある整数、 n は、1～10の範囲にある整数)、

$(\text{CH}_2)_m \text{OSO}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{CH}_3$ (m は、3～6の範囲にある整数)、

$(\text{CH}_2)_m \text{OCONHCH}_2 \text{CONHC}_n \text{H}_{2n+1}$ (m は、3～6の範囲にある整数、 n は、1～10の範囲にある整数)、

の何れかから選択されていることによる1,4-ジ置換ジアセチレン重合体からなる。

前記の本発明に係る1,4-ジ置換ジアセチレン重合体(以下、「本重合体」と略称する。)は、

①可溶性の1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの溶液に、波長を250～1,200nmの範囲、好ましくは、550～900nmの範囲とするレーザー光の照射を行い、当該ポリマーの光分解反応を生じさせること、

又は、

②可溶性の1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの溶液を、温度100～300℃とする加熱を行い、当該ポリマーの熱分解を生じさせること、

によって製造することができる。

即ち、前記①、又は②の方法のような、1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーに対する光分解反応、又は熱分解に基づいて、平均重合度を4～200の範囲とするような重合体とし、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)を1.1～5.0の範囲内に制御することが可能となる。

図面の簡単な説明

図1は、ポリジアセチレンの固相重合過程における重合転化率と分子量分布との関係を示す。

図2は、単分散ポリスチレン標準試料を用いて作成したGPCの保持時間と分

4/1

子量との関係を示す。

図3は、レーザー光の照射時間によるジアセチレン重合体のGPC (Gel-Permeation Chromatography) 曲線の変化を示す(但し、励起光波長: 775 nm、強度: 40 mW、測定波長: 350 nm。)。

図4は、分解前のポリジアセチレンの分子量分布を示す。

図5は、レーザー光照射(波長: 775 nm、強度: 300 mW、照射時間: 1分)による反応生成物の分子量分布を示す。

図6は、レーザー光照射(波長: 775 nm、強度: 300 mW、照射時間: 10分)による反応生成物の分子量分布を示す。

図7は、レーザー光照射(波長: 800 nm、強度: 15 mW、照射時間: 60分)による反応生成物の分子量分布を示す。

図8は、レーザー光照射(波長: 900 nm、強度: 15 mW、照射時間: 60分)による反応生成物の分子量分布を示す。

図9は、レーザー光照射(波長: 387.5 nm、強度: 90 mW、照射時間: 60分)による反応生成物の分子量分布を示す。

図10は、150℃で30分熱処理後の反応生成物の分子量分布を示す。

図11は、150℃で60分熱処理後の反応生成物の分子量分布を示す。

発明を実施するための最良の形態

前記①、②による製造に関する具体的な実施の形態は、以下のとおりである。

- (1) 1,4-ジ置換ジアセチレンモノマーの用意: 1及び4の位置に結合している有機置換基が、請求の範囲第1項記載の重合体の調製を可能とするような1価の有機基であることを特徴とする1,4-ジ置換ジアセチレンのモノマーの結晶物を用意する。
- (2) 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの作成: (1)記載の1,4-ジ置換ジアセチレンモノマーの結晶物に、コバルト60を線源とするガンマー線を室温で30~50Mrad照射するか、あるいは融点より5~10度低い温度で上記

請 求 の 範 囲

1. $\boxed{}$ $= CR-C\equiv C-CR' =$ の一般式によって表される繰り返し単位（但し、式中 R、R' は、同一又は異なる 1 価の有機置換基）からなり、平均重合度を 4~200 とし、重量平均分子量 (M_w) と当該平均重合度に対応する数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 1.1~5.0 であって、有機溶媒に可溶である 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体であって、

有機置換基 (R、及び R') が、

$(CH_2)_m OCONHCH_2 COOC_n H_{2n+1}$ (m は、3~6 の範囲にある整数、n は、1~10 の範囲にある整数)、

$(CH_2)_m CONHCH_2 COOC_n H_{2n+1}$ (m は、3~6 の範囲にある整数、n は、1~10 の範囲にある整数)、

$(CH_2)_m OSO_2 C_6 H_4 CH_3$ (m は、3~6 の範囲にある整数)、

$(CH_2)_m OCONHCH_2 CONHC_n H_{2n+1}$ (m は、3~6 の範囲にある整数、n は、1~10 の範囲にある整数)、

の何れかから選択されていることによる 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体。

2. $\boxed{}$

3. $\boxed{}$ 可溶性の 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの溶液に、波長を 250~1,200nm の範囲、好ましくは、550~900nm の範囲とするレーザー光の照射を行い、当該ポリマーの光分解反応を生じさせることによる請求の範囲第 1 項記載の 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体の製造方法。

4. (補正後) 照射時間を 10 秒~180 分とすることを特徴とする請求の範囲第 3 項記載の 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体の製造方法。

5. $\boxed{}$ 可溶性の 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの溶液を、温度 100~300℃ とする加熱を行い、当該ポリマーの熱分解を生じさせることによる請求の範囲第 1 項記載の 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体の製造方法。

15/1

6. 加熱時間を 30 分～5 時間とすることを特徴とする請求の範囲第
5 項記載の 1,4-ジ置

換ジアセチレン重合体の製造方法。

7. (補正後) 請求の範囲第1項記載の1,4-ジ置換ジアセチレン重合体と透明樹脂との間にて相溶状態としたことによる複合組成物。

8. (補正後) 透明樹脂が、芳香族ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアミド、ポリスルホン、ポリシクロペンタジエン、光硬化性樹脂、および熱硬化性樹脂から選択されていることを特徴とする請求の範囲第7項記載の複合組成物。

9. (補正後) 請求の範囲第1項記載の1,4-ジ置換ジアセチレン重合体を、アルコキシシランに代表される金属アルコキシドの重縮合反応で得られる無機ポリマーとの複合組成物。

10. (補正後) 請求の範囲第7項、第9項記載の組成物に基づくフィルム、シート、三次元成形品の何れかを使用したことによる光学部品。

11. (補正後) 請求の範囲第5項、第7項記載の複合組成物を表面層として使用したことによる光学部品。

12. (補正後) 請求の範囲第7項、第9項記載の複合組成物を透明基板、微小球形共振器、光導波路において使用したことを特徴とする請求の範囲第10項、第11項記載の光学部品。